

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C25B 3/02

C07B 33/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118599.4

[43]公开日 2000年3月22日

[11]公开号 CN 1247909A

[22]申请日 1999.9.13 [21]申请号 99118599.4

[30]优先权

[32]1998.9.14 [33]DE [31]19841872.8

[71]申请人 克雷维斯技术 & 创新股份有限公司

地址 联邦德国马尔

[72]发明人 G·斯托赫尼奥尔 M·杜达

A·屈恩勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其源

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 烃的选择电催化氧化

[57]摘要

一种有机化合物的电化学氧化方法,其中所用的阳极材料是通式为

$\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{X}_c^1\text{X}_d^2\text{X}_e^3\text{X}_f^4\text{X}_g^5\text{O}_h$ 的混合氧化物,

其中

$\text{X}^1 = \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Ga}, \text{Ce}$ 和/或 La ,

$\text{X}^2 = \text{Li}, \text{La}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$ 和/或 Pt ,

$\text{X}^3 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和/或 Zn ,

$\text{X}^4 = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$ 和/或 Te ,

$\text{X}^5 = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Si}$ 和/或 Al , 其中

$a = 0-3$,

$b = 0-3$,

条件是 $a + d \geq 0.15$,

$c = 0-12.5$,

$d = 0-5$,

$e = 0-1.5$,

$f = 0-1$,

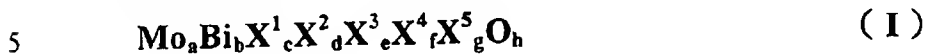
$g = 0-25$.

专利文献出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种有机化合物的电化学氧化方法，其特征在于，所用的阳极材料是通式为



的混合氧化物，

其中

$\text{X}^1 = \text{V}、\text{Nb}、\text{Cr}、\text{W}、\text{Ta}、\text{Ga}、\text{Ce}$ 和/或 La ，

$\text{X}^2 = \text{Li}、\text{La}、\text{K}、\text{Rb}、\text{Cs}、\text{Cu}、\text{Ag}、\text{Au}、\text{Pd}$ 和/或 Pt ，

10 $\text{X}^3 = \text{Fe}、\text{Co}、\text{Ni}$ 和/或 Zn ，

$\text{X}^4 = \text{Sn}、\text{Pb}、\text{Sb}$ 和/或 Te ，

$\text{X}^5 = \text{Ti}、\text{Zr}、\text{Si}$ 和/或 Al ，其中

$a = 0 - 3$ ，

$b = 0 - 3$ ，

15 $c = 0 - 12.5$ ，

$d = 0 - 5$ ，

$e = 0 - 1.5$ ，

$f = 0 - 1$ ，

$g = 0 - 25$ ，

20 条件是 $a + d \geq 0.15$ 。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于，所用的电解质是能传递氧离子的固体。

3、如权利要求2所述的方法，其特征在于，传递氧离子的固体包括金属氧化物。

25 4、如权利要求3所述的方法，其特征在于，传递氧离子的固体是通式为



的钙钛矿，

其中

30 $\text{X}^6 = \text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}$ ，

$\text{X}^7 = \text{Ga}、\text{Al}$ ，

$$i = 0.3 - 0.9 ,$$

$$k = 0.1 - 0.7 ,$$

$$\text{条件是 } i + k = 0.9 - 1.0 ,$$

$$l = 0.3 - 0.9 ,$$

$$5 \quad m = 0.1 - 0.7 ,$$

$$\text{条件是 } l + m = 1 - 1.1 .$$

5、如权利要求2所述的方法，其特征在于，传递氧离子的固体是被 CaO 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 稳定的 ZrO_2 ，或被 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 或 Gd_2O_3 稳定的 CeO_2 。

10 6、如权利要求2所述的方法，其特征在于，传递氧离子的固体是通式为



的烧绿石，

其中

15 $\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Pm}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Tb}、\text{Dy}、$

$\text{Ho}、\text{Er}、\text{Tm}、\text{Yb}$ 或 Lu ，

$\text{X}^8 = \text{Mg}、\text{Ca}$ 或 Sr ，

$\text{X}^9 = \text{Ti}$ 或 Zr ，

$\text{X}^{10} = \text{Fe}、\text{Al}、\text{Sc}、\text{Ga}$ 或 Y ，

$$20 \quad o = 0.4 - 1$$

$$p = 0 - 0.6$$

$$q = 0.4 - 1$$

$$r = 0 - 0.6 .$$

7、如权利要求1-6中之一权利要求所述的方法，其特征在于，
25 所用的阴极是金属。

8、如权利要求7所述的方法，其特征在于，所用的阴极是银或铂。

9、如权利要求1-6中之一权利要求所述的方法，其特征在于所用的阴极包含一种或多种金属氧化物或者一种混合金属氧化物。

10、如权利要求9所述的方法，其特征在于，所用的阴极是通式为



的钙钛矿，

其中

$X^{11} = \text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Pm}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Tb}、\text{Dy}、\text{Ho}、$
 $\text{Er}、\text{Tm}、\text{Yb} \text{ 或 } \text{Lu}，$

$X^{12} = \text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}，$

$X^{13} = \text{Mn}、\text{Fe}，$

5 $X^{14} = \text{Cr}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Al}，$

$t = 0.5 - 1，$

$u = 0 - 0.5，$

$v = 0.1 - 0.4，$

条件是 $t + u + v \leq 1，$

10 $w = 0.6 - 1.1，$

$x = 0 - 0.7，$

条件是 $w + x \geq 1。$

11、如权利要求 1 - 10 中之一权利要求所述的方法，其特征在于，
在 200 至 750 °C 的温度下进行电化学氧化。

15 12、如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，在 250 至 550 °C 的
温度下进行电化学氧化。

13、如权利要求 1 - 12 中之一权利要求所述的方法，其特征在于，
在 1 至 100 bar 的压力下进行电化学氧化。

20 14、如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，在 1 至 10 bar 的压
力下进行电化学氧化。

说明书

烃的选择电催化氧化

5 本发明涉及一种有选择地制备部分氧化有机化合物的电化学方法。

至今为止，只有在少数情况下才能进行有机化合物的直接选择氧化，因为通常部分氧化后的产物比所用的原料还易发生反应，使其完全氧化成二氧化碳。特别是到目前为止，还没有令人满意地解决烷烃的直接氧化问题。

10 用正丁烷作原料通过直接氧化只能生成马来酐；这里，环的生成对氧化产物的稳定起了决定性的作用。

以前对不反应的有机化合物的部分直接氧化进行过许多试验，试验的重点是开发新的多相催化剂，但是，部分氧化产物的产量经常不切合工业实际。

15 与此相比，在电化学部分氧化方面进行的试验却很少。相反，在这一领域，研究工作主要集中在利用合适化合物的完全氧化，在燃料电池中生产电能。

US - 4 329 208 描述了有机化合物电化学氧化的一个实例，即乙烯氧化生成环氧乙烷。它是借助于含有氧化锆的固体电解质体系，在由银或银合金构成的阳极进行氧化。

20 US - 4 661 422 公开了另一种有机化合物的电化学氧化方法。这里，用盐的熔化物作为电解质，在金属/金属氧化物的阳极上进行烃的氧化。盐的熔化物含有碳酸盐、硝酸盐或硫酸盐，阴极由元素周期表中的 IB、IIB、IIIA、VB、VIB、VIIB、VIII 族金属氧化物的混合物组成。

25 在当代催化 (catalysis today) 1995, 25, 371 中，Takehira 等人研究了在与燃料电池相似的结构中进行的丙烯的部分氧化。他们采用 Y 稳定的 ZrO_2 作电解质。所用的阳极材料是涂敷有 Mo-Bi 混合氧化物的 Au，其中 Mo-Bi 混合氧化物作催化剂，阴极材料是 Ag。反应温度是 475 $^{\circ}C$ 。

但通常在每一种情况下，氧化产物的产量都很低，使得没有一种方

法具有工业适用性。在这种情况下，有机物完全氧化成二氧化碳的问题也没有得到解决。此外，电解质充当“氧气泵”，也就是氧化所需的氧气在阴极被还原，然后以离子形态穿过电解质迁移到阳极。阳极区间只含有待氧化的物质，以及可能的惰性气体。向阳极区间输送氧气也不能增加氧化产物的产量。

另一个缺点是需通过电解质的氧传递率确定反应温度。所用的电解质只在远远高于氧化反应的上述最佳温度下，才有足够高的传递率，这就部分解释了为什么所探讨方法的选择性低的原因。特别是用盐熔化物作电解质的方法被迫需要很高的反应温度（高达 750 °C），致使实际上不可避免地发生产物的分解。这种方法不适于制备热稳定性差的化合物（例如迈克尔（Michael）体系）。

NEMCA（催化剂活性的非法拉第电化学改良）的发现为开发更经济的电化学方法开辟了时机。在“在表面科学和催化作用研究”（Studies in Surface Science and Catalysis），R.K.Grasselli、S.T.Oyama、A.M.Gaffney、J.E.Lyons（编者），110，77（1997）和《科学》（1994），254，1563 中，Vayenas 等人描述了一种根据在固体电解质如 Y 稳定的 ZrO_2 上的导电的多孔金属（氧化物）膜的电化学方法。此时无需对阳极区间和阴极区间进行气密隔离，并且还可以将氧化剂供给到阳极区间。然而，人们发现主要氧化产物二氧化碳仍来自有机物的完全氧化，即使在低转化率下，部分氧化产物的选择性仍很低。

因此，本发明的目的是研制一种有机化合物部分氧化的电化学方法。

出乎意料地发现，如果阳极材料含有 $Mo_aBi_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fX^5_gO_h$ 混合氧化物，则有机化合物可在很高的选择性下被电化学氧化。

根据本发明，提供了一种有机化合物的电化学氧化方法，其中所用的阳极材料是通式为 $Mo_aBi_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fX^5_gO_h$ （I）的混合氧化物，其中

$X^1 = V、Nb、Cr、W、Ta、Ga、Ce$ 和/或 La ，

$X^2 = Li、La、K、Rb、Cs、Cu、Ag、Au、Pd$ 和/或 Pt ，

$X^3 = Fe、Co、Ni$ 和/或 Zn ，

$X^4 = Sn、Pb、Sb$ 和/或 Te ，

$X^5 = Ti、Zr、Si$ 和/或 Al ，其中

$$a = 0 - 3,$$

$$b = 0 - 3,$$

$$c = 0 - 12.5,$$

$$d = 0 - 5,$$

$$5 \quad e = 0 - 1.5,$$

$$f = 0 - 1,$$

$$g = 0 - 25,$$

条件是 $a + d > 0.15$ 。

氧原子的数量 h 由通式 (I) 中不同于氧的元素的价数和数目确定。

对于本发明, 术语“混合氧化物”包括以并列存在的金属氧化物的多金属氧化物的组合物, 在每一种情况下, 有可能发生相沉淀, 这取决于混合氧化物的化学计量和热处理。

其他工业领域已经公知上述类型的混合氧化物, 并已经使用过, 例如作为气相反应的多相催化剂。例如在 EP - 0 417 723 中描述过这些混合物的制备和用途。

在没有电流的化学反应中, 这种类型的混合氧化物可用作多相催化剂, 但它们在电化学方法中, 可用作阳极材料还不为公众所知。

阳极可全部或部分由通式 (I) 的混合氧化物组成。通常, 还可以在现有电极如铂电极的表面涂敷这些混合氧化物。

已经发现, 首先借助于漏模印刷将混合氧化物薄膜涂敷在电解质上, 并通过加热步骤粘合在其上是可行的。在 JP - 09 239956 中描述了这种技术的一个实例。

最好电催化层是具有 BET 表面积为 $5 - 20\text{m}^2/\text{g}$ 的粗糙表面。

如果需要掺合氧气和/或惰性气体如氮气, 可经过这种阳极输送待氧化的有机化合物。可以气体形式或液体形式供给原料, 但是已经发现在本发明的反应温度下, 气态的进料是可行的。

借助于本发明的方法, 可氧化许多有机化合物, 如芳族、脂族、烯属或脂环。本发明特别适用于乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、丙烯、苯、丁烷、丁二烯、丁烯、环己烷、辛烷、辛烯、环十二烷或环十二烯的氧化。

本发明方法所用的电解质是能传递氧离子的固体, 尤其是金属氧化物。

在本发明的一种特定实施方案中，用通式为



的钙钛矿作传递氧离子的固体，

其中

5 $\text{X}^6 = \text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}，$

$$\text{X}^7 = \text{Ga}、\text{Al}，$$

$$i = 0.3 - 0.9，$$

$$k = 0.1 - 0.7，$$

$$\text{条件是 } i + k = 0.9 - 1.0，$$

10 $l = 0.3 - 0.9，$

$$m = 0.1 - 0.7，$$

$$\text{条件是 } l + m = 1 - 1.1。$$

氧原子的数量 n 由通式 (II) 中不同于氧的元素的价数和数目确

定。

15 其他适用于传递氧离子的固体金属氧化物是被 CaO 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 稳定的 ZrO_2 ，或被 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 或 Gd_2O_3 稳定的 CeO_2 。

在本发明的另一实施方案中，用通式为



20 的烧绿石作传递氧离子的固体，

其中

$$\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Pm}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Tb}、\text{Dy}、$$

$$\text{Ho}、\text{Er}、\text{Tm}、\text{Yb} \text{ 或 } \text{Lu}，$$

$$\text{X}^8 = \text{Mg}、\text{Ca} \text{ 或 } \text{Sr}，$$

25 $\text{X}^9 = \text{Ti} \text{ 或 } \text{Zr}，$

$$\text{X}^{10} = \text{Fe}、\text{Al}、\text{Sc}、\text{Ga} \text{ 或 } \text{Y}，$$

$$o = 0.4 - 1$$

$$p = 0 - 0.6$$

$$q = 0.4 - 1$$

30 $r = 0 - 0.6。$

氧原子的数量 s 由通式 (III) 中不同于氧的元素的价数和数目确

定。

例如，可通过“液滴热解”〔 P.Gordes 等人，
Den.J.Mater.Sci.(1995)，30(4)，1053 - 8)或者分解法〔例如，N.Dhas
等人，India J.Mater.Chem.(1993)，3(12)，1289 - 1294，或者
D.Fumo 等人，Port.Mater.Res.Bull.(1997)，32(10)，1459 - 1470〕

5 制备这些化合物。

本发明方法所用的阴极是金属，优选的是银或铂。

阴极还可以是一种或多种金属氧化物或者一种混合金属氧化物。

此外，用通式为



10 的钙钛矿作阴极，

其中

$\text{X}^{11} = \text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Pm}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}、\text{Tb}、\text{Dy}、\text{Ho}、$
 $\text{Er}、\text{Tm}、\text{Yb} \text{ 或 } \text{Lu}，$

$\text{X}^{12} = \text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba}，$

15 $\text{X}^{13} = \text{Mn}、\text{Fe}，$

$\text{X}^{14} = \text{Cr}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Al}，$

$t = 0.5 - 1，$

$u = 0 - 0.5，$

$v = 0.1 - 0.4，$

20 条件是 $t + u + v \leq 1，$

$w = 0.6 - 1.1，$

$x = 0 - 0.7，$

条件是 $w + x > 1。$

假设条件 $t、u$ 及 v 的和 (≤ 1) 以及 w 及 x 的和 (> 1) 代表本
25 发明的特定实施方案。在其他实施方案中， $t + u + v$ 可从 $0.85 - 1$ 。
此外， $w + x$ 可从 $1 - 1.1$ 。

氧原子的数量 ($3 \pm y$) 由不同于氧的元素的价数和数目确定。

德国专利 197 02 619C1 描述了作为高温燃料电池阴极材料的通式
为 $\text{L}_w\text{M}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ 的非化学计量的钙钛矿的制备方法。然而，燃料电池
30 已经被不同的工业过程开发利用，即从物质的完全氧化生产电能。

本发明方法的有机化合物的电化学氧化要在高温条件下实施，优选
地从 200 至 750°C ，特别优选地是从 250 至 550°C 。

同样还可以采用超大气压力，可用的压力从 1 至 100 bar，优选地从 1 至 10 bar。

在本发明的方法中，一方面在阴极将氧气转化成离子形式，并通过电解质传递到阳极，另一方面在阳极上使氧离子活化，以便与输送来的有机化合物发生反应。还可以穿过多孔的气体不能渗透的固体电解质输送氧气。除待氧化的有机化合物和氧气以外，阳极区间的气流还可以含有惰性气体。

图 1 显示的是实施本发明方法装置的一个实施例。

在电解质 A 上放置阴极 B 和阳极 C，电解质 A 可传递氧离子。此时，要小心确保物质之间的电连接，例如通过热处理。通过电源 D 给两个电极接通电流。借助于外气体导管 G 和内气体导管 F，使气流流到电极，或者从电极流出，通过外气体导管 G 的密封件 E 密封该槽。

将原料和氧气作为气流 a) 输送到阳极 C，生成的产物气体 c) 或通过气流 a) 的压力排走，或通过适当降低压力而排走。阴极侧的气流 b) 由空气、氧气或其它含氧气体的混合物组成，当氧气耗尽后，由气流 d) 排走。

三维排布的阳极、阴极和电解质不局限于平板或连续层板。本发明的方法还可以使用管式反应器。此时，将阳极材料和阴极材料涂敷到电解质制成的管子上，或者在由惰性材料（例如 Al_2O_3 ）制成的载体管上设置相应的多层。并适当地连接必需的电源线。

此外，阳极层或阴极层可设计成织物，或者具有规则凹凸表面的结构表面层。

下列实施例用于说明本发明，而不应限制本发明的范围。

实施例：

25 1、丙烯的催化氧化（对比例）

通过漏模印刷，在电解质上涂敷 BET 表面积为 $16\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔催化膜，并随后对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ 电解质膜进行热处理。蒸汽淀积的 Pt 作为反电极。反应温度是 400°C 。使含有 5 % 丙烯、5 % 氧气和 90 % 氮气的混合物以 2 升/h 的速度穿过阳极。并使空气以同样的速度穿过阴极。

结果：

阳极材料 (催化膜)	生成的丙烯醛 (mmol/h*g)
MoO_3	0.05
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{1.25}\text{FeCo}_2\text{Ca}_{0.025}\text{K}_{0.025}\text{O}_x$	0.25
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{0.25}\text{Ni}_{2.07}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{2.5}\text{K}_{0.0125}\text{Na}_{0.0375}\text{O}_x$	0.45

2、在法拉第条件下的丙烯的电催化氧化

通过漏模印刷，在电解质上涂敷 BET 表面积为 $16\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔催化膜，并随后对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ 电解质膜进行热处理。蒸汽淀积的 Pt 作为反电极。反应温度是 400°C 。使含有 5 % 丙烯和 95 % 氮气的混合物以 2 升/h 的速度穿过阳极。并使空气以同样的速度穿过阴极。为控制氧离子通量施加的电压为 1V。

结果：

阳极材料 (催化膜)	生成的丙烯醛 (mmol/h*g)
MoO_3	0.75
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{1.25}\text{FeCo}_2\text{Ca}_{0.025}\text{K}_{0.025}\text{O}_x$	0.45
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{0.25}\text{Ni}_{2.07}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{2.5}\text{K}_{0.0125}\text{Na}_{0.0375}\text{O}_x$	0.85

3、在原料气流中采用氧气时丙烯的电催化氧化

通过漏模印刷，在电解质上涂敷 BET 表面积为 $16\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔催化膜，并随后对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ 电解质膜进行热处理。蒸汽淀积的 Pt 作为反电极。反应温度是 400°C 。使含有 5 % 丙烯、5 % 氧气和 90 % 氮气的混合物以 2 升/h 的速度穿过阳极。并使空气以同样的速度穿过阴极。为控制氧离子通量施加的电压为 0 - 3V。在这种状况下，电化学反应器在法拉第条件下运行。

结果：

阳极材料 (催化膜)	生成的丙烯醛 (mmol/h*g)
MoO_3	2.5
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{1.25}\text{FeCo}_2\text{Ca}_{0.025}\text{K}_{0.025}\text{O}_x$	1.1
$\text{Mo}_3\text{Bi}_{0.25}\text{Ni}_{2.07}\text{Fe}_{0.49}\text{Si}_{2.5}\text{K}_{0.0125}\text{Na}_{0.0375}\text{O}_x$	3.2

说明书附图

